

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2005年9月29日 (29.09.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/089941 A1

(51) 国際特許分類⁷:
9/00, 9/01, 9/18, B01J 27/12

B01J 35/02, A61L

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 矢澤 哲夫
(YAZAWA, Tetsuo) [JP/JP]; 〒5630105 大阪府豊能郡
豊能町新光風台四丁目1番3号 Osaka (JP). 沖 香
織 (OKI, Kaori) [JP/JP]; 〒6740051 兵庫県明石市大
久保町大窪24896-4 O2 Hyogo (JP). 阿形 明
(AGATA, Akira) [JP/JP]; 〒1620055 東京都新宿区余
丁町14-4 NH市ヶ谷ビル3階特許技術開発株式
会社内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2005/004369

(22) 国際出願日: 2005年3月11日 (11.03.2005)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2004-079120 2004年3月18日 (18.03.2004) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 特許技術開発株式会社 (PATENT TECHNOLOGY DEVELOPMENT INC.) [JP/JP]; 〒1620055 東京都新宿区余丁町14-4 NH市ヶ谷ビル3階 Tokyo (JP).

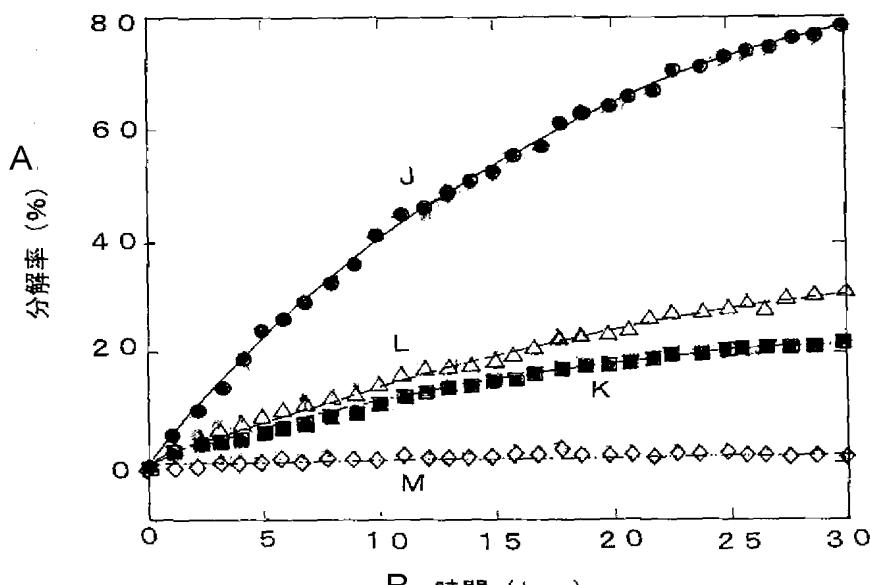
(74) 代理人: 阿形 明, 外(AGATA, Akira et al.); 〒1050004 東京都港区新橋二丁目12番5号池伝ビル3階 阿形特許事務所 Tokyo (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

/ 続葉有 /

(54) Title: NOVEL PHOTOCATALYST AND METHOD FOR PRODUCING SAME

(54) 発明の名称: 新規な光触媒及びその製造方法



A... DECOMPOSITION RATE (%)
B... TIME (hr)

WO 2005/089941 A1
に高い効率で環境汚染物質を分解できる光触媒を提供する。本発明の光触媒は、人工水晶たとえばその加工屑を粒径3.0mm以下の粉粒体に粉碎したのち、フッ化水素含有溶液中に浸漬し、活性化することにより製造される。窒素酸化物(NO_x)や有害有機化合物などの環境汚染物質は、酸化条件下、活性光の照射下でこの光触媒と接触させることにより効率よく分解される。

(57) Abstract: A photocatalyst produced from an easily available, relatively low-cost silicon oxide material is disclosed which is capable of decomposing environmental pollutants with improved efficiency. The photocatalyst is produced by pulverizing an artificial crystal, specifically machining waste thereof, into powder particles having a particle diameter of not more than 3.0 mm and then immersing the particles into a solution containing a hydrogen fluoride for activation. Environmental pollutants such as nitrogen oxides (NO_x) and harmful organic compounds can be efficiently decomposed by coming into contact with this photocatalyst while being irradiated with activation light under oxidizing conditions.

(57) 要約: 容易に入手することができ、比較的低コストの酸化ケイ素材料を用い、さら



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU,

IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:
— 國際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

新規な光触媒及びその製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、環境汚染物質を高効率で除去し得る新規な光触媒、それを入手容易な原料から製造する方法及びその光触媒を用いて環境汚染物質を光分解して除き、浄化する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 大気中の窒素酸化物(NOx)や有害有機化合物、例えばホルムアルデヒド、塩素化炭化水素、ダイオキシンなど、或いは生活用水、各種生活排水及び産業排水中の有害有機物質を除去し、浄化する光触媒は、いわゆる環境触媒として重要な役割を果たしている。

[0003] この光触媒としては、最も安定であり、生物毒性をほとんど示さない点で酸化チタンが広く用いられている。この酸化チタンは、400nm付近の近紫外光の照射によって充满帯にある電子が伝導帯に励起されることにより電荷分離を生じ、このときに生じた電荷サイトで水酸ラジカルやスーパーオキシドアニオンが発生し、これらの強力な酸化作用で、有機ハロゲン化物や窒素酸化物のような環境汚染物質を分解するのである。

[0004] しかしながら、酸化チタンが光触媒能を発揮するのは、400nm付近の波長域のみであり、それ以外の波長域では光触媒能を発揮できないので、おのずから利用範囲が制限されるのを免れない。

[0005] そのため、酸化チタンを活性炭、ハイシリカゼオライト、シリカゲル、セピオライト、ベントナイト、硫酸マグネシウムなどの無機系多孔質物質と複合したもの(JP2001-276194A)、酸化チタン膜の表層部にNドープTiO₂の極薄層を形成した可視光応答性光触媒(JP2003-265968A)、可視光応答性光触媒と該可視光応答性光触媒より高い比表面積を有する光触媒からなる光触媒組成物(JP2003-340289A)などが提案されている。

[0006] また、酸化チタン以外の光触媒としても硫化カドミウムと他の金属の硫化物とを複合

した水素発生用光触媒(JP2001-239164A)、半導体粒子をポリマーでカプセル化した半導体光触媒(JP10-310401A)、層間に硫化カドミウムを包摂した層状複合金属酸化物からなる光触媒(JP2001-157843A)などが提案されているが、いずれも変換率を十分に高くすることができず、実用性が乏しい。

[0007] 他方、光触媒として、酸化ケイ素を用いる方法、例えばシリカを用いてエチレンを光酸化する方法(「スタディーズ・イン・サーフェイス・サイエンス・アンド・キャタリスト(Studies in Surface Science and Catalysts)」、第130巻、2000年、p. 1955-1960)、シリカ又はマンガン担持シリカの存在下でプロピレンをガス状酸素によりエポキシ化する方法(「ジャーナル・オブ・キャタリスト(J. Catalysts)」、第171巻、1997年、p. 351-357)なども知られているが、これらの方法は光源として超高圧水銀ランプを用いることが必要である上に、変換率も30%以下と低く、とうてい実用化し得るものではない。

[0008] このような事情のもとで、本発明者らは、先にハロゲン化水素酸処理した溶融石英からなる光触媒(JP2003-83950A)及びこの光触媒を用いて窒素酸化物を光酸化して除去する方法(JP2003-83951A)を提案したが、この光触媒は従来の酸化ケイ素系光触媒に比べ、広い波長域の照射光を用いることができ、かつ酸化チタン系光触媒よりも著しく高い硝酸生成率を示すという利点はあるが、原料の溶融石英が特殊なものであるため、入手がむずかしく、またNO_x以外の有害物質、例えばトルエン、アセトアルデヒド、エタンジチオールなどに対する分解率が高くななく、実用化するにはまだ必ずしも十分満足できるものとはいえない。

[0009] 本発明は、先に原料として用いていた溶融石英よりも、さらに容易に入手することができ、より低コストの酸化ケイ素材料を用い、さらに高い効率で環境汚染物質を分解除去できる光触媒を提供することを目的としてなされたものである。

[0010] 本発明者らは、低コストでかつ容易に入手することができる原料を用いた光触媒を開発するために鋭意研究を重ねた結果、装飾品、美術品の材料として広く用いられている人工水晶の加工屑を用い、これを粉碎してフッ化水素処理することにより、全く予想外の高い光分解能力を有する触媒が得られることを見出し、この知見に基づいて本発明をなすに至った。

[0011] すなわち、本発明は、フッ化水素処理した人工水晶粉粒体からなる光触媒、人工水晶を粒径3.0mm以下の粉粒体に粉碎したのち、フッ化水素含有溶液中に浸漬し、活性化することを特徴とする光触媒の製造方法、及び環境汚染物質を含む気体又は液体を、酸化条件下、上記光触媒と接触させて活性光照射し、環境汚染物質を無害化することを特徴とする浄化方法を提供するものである。

[0012] 次に本発明を詳細に説明する。

本発明で用いる人工水晶自体は公知であり、市販品として容易に入手することができる。本発明においてはこの人工水晶のうちで、特に不純物を含有しない無色透明のものの中から、任意に選んで用いることができる。

[0013] この人工水晶は、例えば1000リットル以上の体積をもつ大規模なオートクレーブを用い、水熱育成法によって製造される。これは、水晶は高温で溶融すると、石英ガラスに変化し、かつ573°Cに α - β 転移点があり、さらに870°C以上では β -トリジマイトに非可逆的に転移するので、573°C以下の温度で生成し得る水熱育成法が好ましいからである。

[0014] この方法によると、オートクレーブ中で原料水晶を溶媒(アルカリ溶液)に溶解し、350~370°C、78.4~147MPaの条件下に保って、それよりも20~35°C低温側にセットした種結晶上に析出成長させることによって人工水晶を得ることができる。

[0015] このようにして得られる人工水晶は、組成的にはほとんど SiO_2 以外の成分を含まない無色透明の結晶である。

本発明においては、このような人工水晶を用いることが必要であり、天然水晶からは光触媒を得ることができない。

[0016] 本発明においては、この人工水晶を粉碎し、3.0mm以下、好ましくは2.0mm以下、特に好ましくは1.0mm以下の粒径の粉粒体として使用する。この粒径は小さければ小さいほど活性の高い触媒が得られるが、あまり小さいと光触媒として使用する際に、ろ過分離などの取り扱いが困難になるので、使用目的に応じて、適宜粒度を選ぶのがよい。塗料中に混合する場合などには、10μm又はそれ以下の粒径に調整することもできる。

[0017] このような人工水晶の粉粒体は、次にフッ化水素処理して活性化する必要があるが

、このフッ化水素処理は、粉粒体をフッ化水素溶液に浸漬することによって行われる。このフッ化水素溶液としては、濃度1～30質量%、好ましくは5～20質量%のアルコール溶液又は水溶液が用いられる。

[0018] このフッ化水素溶液の濃度は、低すぎても、また高すぎても、活性度が低下する傾向がみられる。その至適濃度は、粒径により左右されるが、粒径1mmの場合のフッ化水溶液の至適濃度は、10質量%付近であるし、また、粒径3mmの場合のフッ化水素溶液の至適濃度は15質量%付近である。

[0019] このフッ化水素処理に必要な処理時間は、原料として用いる人工水晶粉粒体の粒径と用いるフッ化水素溶液の濃度に左右されるが、通常、室温において1～60分、場合によってはそれ以上である。一般に、粒径の大きい粉粒体の場合や、濃度の小さいフッ化水素溶液を用いた場合は長時間を必要とするし、粒径の小さい粉粒体の場合や、濃度の大きいフッ化水素溶液を用いた場合は短時間で処理できる。例えば、粒径1mmの人工水晶粒体を10質量%濃度のフッ化水素溶液で処理する場合の処理時間は約1～15分で十分であるが、反応が限界に達するまでに要する時間は約25分又はそれ以上である。また、粒径3mmの人工水晶粒体を15質量%濃度のフッ化水素溶液で処理する場合の処理時間は1～15分で十分であるが、反応が限界に達するまでに要する時間は約60分又はそれ以上である。

[0020] このフッ化水素溶液の使用量としては、体積比として人工水晶粉粒体の3～20倍、好ましくは5～10倍である。

[0021] このように、フッ化水素処理により人工水晶が活性化するのは、 SiO_2 とHFが接触すると、表面のSiがFと結合し、これにより結合電子がF側に引き寄せられ、バックボンド結合が弱まる結果、そこが分離した H^+F^- 分子で攻撃され、バックボンドが切断され、最表面Siがフッ素化されると同時に、すぐ下の層のボンドの1つが水素化される。このような状態が次々と伝播し、最後に最表面Siは SiF_4 の形で分離し、 SiH_3 ラジカルが表面に残留する。

[0022] ところが、この SiH_3 ラジカルは、次の層のSiとの間のSi—Si結合が非常に弱く、さらに結合電子がH側に弱く引き寄せられるため簡単に切断され、HF分子のHにより容易に置換され、 SiH の形になることによりSi(111)表面にHが露出し、活性化状態に

なるものと考えられる。

[0023] このようにして、フッ化水素処理した人工水晶を液から分離し、蒸留水で2～5回洗浄したのち、風乾すれば、光触媒が得られる。

このように人工水晶の場合は、フッ化水素により活性化するにもかかわらず、同じ結晶性シリカからなる天然水晶の場合は、フッ化水素により活性化されない。その理由についてはまだ解明されていない。

[0024] 本発明の光触媒の活性は、例えば図1に示す装置を用い、原液槽1にメチレンブルー水溶液を入れ、この溶液を循環ポンプ3により循環させ、低圧水銀灯4から放射光を照射しながら、光触媒を充填したカラム2に通すことにより、メチレンブルーの光分解反応を行わせたのち、得られた水溶液について経時的に色度計でその色濃度を測定することにより、次式に従い求めることができる。

式1

$$\text{色素分解率 } (\% / \text{g}) = \frac{(X - Y) / X}{\text{触媒質量}} \times 100$$

ただし、Xは最初のメチレンブルー水溶液の色度、Yは光反応後のメチレンブルー水溶液の色度である。そして、この色素分解率は、他の物質例えば環境汚染物質の分解率と正確に対応するので、この色素分解率を他の光触媒、例えば酸化チタン光触媒の同一条件下で得た分解率と対比すれば、相対的な活性の差を知ることができる。

[0026] このようにして、本発明の光触媒は、従来の最も活性が高いとされている多孔質ガラス担持酸化チタン光触媒の2.7倍以上の光触媒活性を示すことが確認された。

[0027] 粒径が小さい、例えば100 μm以下の粉状体を用いる場合には、フッ化水素処理した粉粒体にポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロースのような慣用のバインダーを加えて造粒するか、又はバインダーを用いて適当な基材上に形成した塗膜を用いるのが好ましい。また、この微粉触媒体を無機又は有機物からなる多孔質担体に担持させて用いることもできる。

[0028] 本発明の光触媒は、酸化条件下で放射光照射することにより、環境汚染物質を酸

化分解することができる。この環境汚染物質としては、例えば亜酸化窒素 N_2O 、一酸化窒素 NO 、三二酸化窒素 N_2O_3 、二酸化窒素 NO_2 のような大気汚染の原因となる窒素酸化物 NO_x や、トリクロロエタン、テトラクロロエチレン、ジクロロジフルオロメタン、トリブロモメタン、ポリクロロビフェニルなどの環境汚染の原因となる有機ハロゲン化合物や、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンゼン、トルエン、キシレンのようなシックハウスの原因となるアルデヒド類や芳香族炭化水素類や、メルカプタン、エタンジチオールのような悪臭の原因となる含硫黄化合物を挙げることができる。

[0029] 本発明の光触媒を用いて環境汚染物質を分解又は無害化するには、環境汚染物質に酸素又は窒素を混合し、この混合物に放射光を照射しながら本発明光触媒と接触させる。

[0030] これまでの TiO_2 や ZnO のような半導体光触媒は、環境汚染物質の光吸収領域においてのみ、その分解能力を示すが、それ以外の波長の光では、触媒活性を発揮しないため、太陽光のような連続光を用いた場合、光の利用効率が低くなるのを免れないが、本発明光触媒は、環境汚染物質が光吸収をほとんど示さない波長の光によっても環境汚染物質を分解することができるので、広範囲の波長領域の放射光、例えば、紫外光や可視光を用いることができる。

[0031] すなわち、紫外光の波長領域は200～400nm、可視光の波長領域は400～800nmと考えられているが、本発明の光触媒は200～800nmという広範囲の波長領域の放射光を用いることができる。一般に、本発明の光触媒を用いて環境汚染物質を高効率で分解させる場合には、240～500nmの波長領域の放射光を用いるのが好ましい。

[0032] また、これらの放射光を人工的に発生させる光源としては、例えば放射光源として慣用されている紫外線ランプ、キセノンランプ、蛍光灯、白熱灯などを挙げることができる。

[0033] 本発明の光触媒を用いて環境汚染物質の光分解を連続的に行う場合は、この環境汚染物質を酸素とともに流体、例えば気体又は液体に担送させて、光触媒に接触させるが、この場合に用いる流体としては、環境汚染物質の光分解を阻害するものでない限り、特に制限はない。しかしながら、大量に入手可能で、汚染の原因とならな

いという点で、気体としては窒素ガス、液体としては水が好ましい。

[0034] 環境汚染物質の光分解に際し、これに混合させる流体の酸素濃度については、特に制限はないが、この濃度が大きいほど環境汚染物質の分解効率は高くなるので好ましい。流体が気体の場合、費用の面で空気を用いるのが好ましいため、酸素濃度は約20体積%になるし、また液体の場合は、同様の理由で水が用いられるので、酸素濃度は4.9体積%（標準状態）となる。

[0035] 他方、環境汚染物質が有機化合物の場合は、有機化合物分子中に含まれる炭素原子1個に対して酸素分子少なくとも2個の割合で酸素を供給するのが好ましいが、特に限定されない。

[0036] 本発明方法において、環境汚染物質と酸素との混合物を光触媒に接触させる方法としては、密閉容器中に両者を封入して、流体の熱運動で流体と光触媒表面とを接触させるバッチ方式及び流体を強制的に流動させて流体と光触媒表面を接触させる流動方式のいずれも用いることができる。

[0037] また、環境汚染物質が窒素酸化物である場合には、本発明の光触媒を用いて酸素と水の存在下で上記の光酸化反応を行わせると窒素酸化物が硝酸化し無害化する。この場合の酸素の使用量には特に制限はないが、窒素酸化物1モル当たり酸素少なぐとも1モル、好ましくは2モル以上の範囲で選ばれる。

[0038] 本発明の光触媒を用いる環境汚染物質の浄化は、通常、-30°Cから550°Cの範囲内の温度で行われる。また、この光反応は、大気圧下でも十分に進行するが、気体中に環境汚染物質が含まれている場合には、所望に応じ加圧して反応を促進することもできる。

図面の簡単な説明

[0039] [図1]は、実施例1～4及び比較例において調製した光触媒を用いて、メチレンブルーが光分解して脱色する反応を行わせることにより触媒活性を求めるための装置である。

[図2]は、実施例1において調製した光触媒(A)、(B)、(C)によるメチレンブルーの分解率の経時変化を示すグラフである。

[図3]は、実施例2において調製した光触媒(D)、(E)、(F)によるメチレンブルーの

分解率の経時変化を示すグラフである。

[図4]は、実施例3において調製した光触媒(G)、(H)、(I)によるメチレンブルーの分解率の経時変化を示すグラフである。

[図5]は、実施例4において調製した光触媒(J)、(K)、(L)、(M)によるメチレンブルーの分解率の経時変化を示すグラフである。

[図6]は、比較例において調製した光触媒(N)、(O)、(P)によるメチレンブルーの分解率の経時変化を示すグラフである。

[図7]は、実施例5において本発明光触媒による窒素酸化物の硝酸化実験を行うための装置である。

発明を実施するための最良の形態

[0040] 次に実施例により、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

[0041] 実施例1

(1) 光触媒の調製

人工水晶をボールミルで粉碎し、径1～2mmの画分(a)及び径2～3mmの画分(b)にふるい分けした。

次いで、濃度10質量%のフッ化水素水溶液の300mlに上記の画分(a)又は画分(b)それぞれ50mlを浸漬し、5分間かきませた後、水洗、乾燥処理することにより光触媒(A)及び(B)を調製した。また対照として用いるために1～2mmの画分のフッ化水素処理を行わないものを光触媒(C)とした。

[0042] (2) 光分解反応

(1)で調製した光触媒(A)、(B)及び(C)を用いてメチレンブルーが光分解して脱色する反応を行わせ、それぞれの触媒活性を比較した。

すなわち、図1に示す構成の装置において、試料槽1(有効体積1500ml)に8ppm濃度のメチレンブルー水溶液1000mlを収容し、かつカラム2(有効体積100ml)に光触媒(A)、(B)又は(C)をそれぞれ50mlずつ充填し、循環ポンプ3により89ml/分の速度でメチレンブルー水溶液を循環させ、低圧水銀灯4から放射光を照射しながら、分光光度計(日立製作所社製、製品名「HITACHI U-1100」)によりその吸光度を測定することにより分解率(%)を求めた。その結果をグラフとして図2に示す。

[0043] この結果から、粒度の小さい人工水晶をフッ化水素処理した光触媒(A)は、非常に高い光触媒活性を示すが、フッ化水素処理しない粉粒体(C)及び粒度の大きい人工水晶をフッ化水素処理した粉粒体(B)は光触媒活性が低いことが分る。

[0044] 実施例2

人工水晶をボールミルで粉碎し、径2～3mmの画分を回収した。

次いでこの人工水晶画分を3分割し、10質量%のフッ化水素水溶液にそれぞれ5分、10分及び20分浸漬し、光触媒(D)、(E)及び(F)を調製した。

これらの光触媒を用い、実施例1の(2)と同様にしてメチレンブルーの分解率を求め、経時的な変化を示すグラフとして図3に示す。

この結果、同じ粒度の人工水晶においては、同じ濃度のフッ化水素水溶液で処理した場合、処理時間の増加とともに光触媒活性が増大することが分る。

[0045] 実施例3

人工水晶をボールミルで粉碎し、径2～3mmの画分を回収した。

次いで、この人工水晶粉粒体を3分割し、濃度が10質量%、15質量%及び20質量%と異なる3種類のフッ化水素水溶液にそれぞれ投入し、5分間処理した。このようにして光触媒(G)、(H)及び(I)を調製した。

これらの光触媒を用い、実施例1の(2)と同様にしてメチレンブルーの分解率を求め、経時的な変化を示すグラフとして図4に示す。

この結果、同じ粒径の人工水晶について、異なった濃度のフッ化水素水溶液を用いて等しい時間処理した場合、濃度の高いものほど光触媒活性が大きくなることが分る。

[0046] 実施例4

人工水晶をボールミルで粉碎し、ふるい分けして0.5mm以下の画分を回収し、次いでこれを10質量%濃度のフッ化水素水溶液中に投入し5分間振りませた。

次に、処理した人工水晶粉粒体をろ別し、脱イオン水で3回洗浄後、60°Cで乾燥することにより光触媒(J)を得た。

別に市販品として入手した酸化チタン触媒(K)、多孔質ガラス上にTiO₂を1.0質量%化学蒸着させた光触媒(L)及び多孔質ガラスのみ(M)を用意した。

[0047] これらの光触媒を用い、実施例1の(2)における8ppm濃度のメチレンブルー水溶液を20ppm濃度のメチレンブルー水溶液に変えた以外は、実施例1の(2)と同様にして、光触媒活性を測定した。

このようにして得た結果を経時的変化を示すグラフとして図5に示す。このグラフから、フッ素化処理した光触媒(J)は、普通の酸化チタン光触媒(K)に比べ4倍以上、より高活性を有する多孔質ガラス担持酸化チタン光触媒(L)に比べてもさらに2.7倍も大きい光触媒活性を示すことが分る。

[0048] 比較例

メキシコ産天然水晶をボールミルで粉碎し、1~2mmの画分、2~3mmの画分をふるい分けした。この各画分をそれぞれ10質量%濃度のフッ化水素水溶液中に投入し、5分間振りませたのち取り出し、脱イオン水で3回洗浄後60°Cで乾燥し、光触媒(N)及び(O)を調製した。

[0049] これらの光触媒(N)及び(O)と対照用としての未処理の1~2mmの画分からなる光触媒(P)について、実施例1の(2)と同様にして8ppm濃度のメチレンブルー水溶液の分解実験を行った。その結果を色素分解率の経時的変化を示すグラフとして図6に示す。

このグラフから分るように、天然水晶の場合は、フッ化水素処理を行っても粒径1~2mmの微細粒子の場合に、数%のオーダーで環境汚染物質の光分解活性が増大するだけであり、粒径2~3mmの粗粒子の場合は、未処理のものと同じ活性である。

[0050] 実施例5

図7に示す装置を用いて、本発明の光触媒による窒素酸化物の硝酸化実験を行った。

長方体状容器5(20×100×10mm)の底面にガラス板6(10×50×2mm)を置き、その上に2gの光触媒粉粒体7を広げて載せ、バルブ10を介して一酸化窒素と酸素との混合ガス(体積比1:1)を常圧で容器中に充填し、石英ガラス製光照射用窓8(15×50mm)を通して低圧水銀灯又は蛍光灯9からの光又は自然光を照射することにより、表1に示す条件下で一酸化窒素(NO)の硝酸化を行い、一酸化窒素モル当りの硝酸生成モルを求め、それに基づいて硝酸生成率を計算した。

[0051] 光触媒としては、粒径0.5mm以下に粉碎した人工水晶粉末を5質量%濃度のフッ化水素水溶液中に5分間浸漬して活性化したもの(実験番号1～4)を用い、また比較のために市販の酸化チタン光触媒(実験番号5)を用いた。

その結果を表1に示す。

[表1]

実験番号	光触媒の種類	NO充填量(μmol)	照射条件				硝酸生成率(%)
			光源*	波長範囲(nm)	照射時間(分)	光強度(mW/cm ²)	
1	HF処理した人工水晶	3.6	L P M L	>230	120	0.15	13.5
2	HF処理した人工水晶	3.6	L P M L	>230	60	0.15	4.5
3	HF処理した人工水晶	3.6	N L	—	120	—	6.4
4	HF処理した人工水晶	3.6	F L	全光	120	—	4.8
5	市販TiO ₂ 光触媒	3.6	L P M L	>230	120	0.15	0

* L P M L：低圧水銀灯； N L：自然光； F L：蛍光灯

[0052] なお、一酸化窒素の充填量は、3.60 μmol の一酸化窒素を含む乾燥空気を反応容器に導入したときの圧力変化量に基づき算出した。また光源の光強度は、紫外線強度計(井上盛栄堂製、製品名「UVR-400」)の測定波長専用ディテクターを用い、以下の条件で測定した。

光源 蛍光灯(東芝製、商品名「FL6M」):6W

可視光出力 :736mW

試料表面までの距離 :130mm

[0053] この表から明らかなように、フッ化水素処理した人工水晶粉粒体を光触媒として用いると大気中の汚染ガスである窒素酸化物を効率よく硝酸に変換し、除去することができる。

[0054] 実施例6

実施例5で用いたのと同じ装置に、実施例5で用いたのと同じフッ化水素処理人工水晶粉粒体からなる光触媒を配置し、この中に15°Cにおいてアセトアルデヒド又はベンゼン中を通過させた空気を導入し、光源として低圧水銀灯(線特殊光源UVL-10、波長230nm以上、試料表面における光強度0.15mW/cm²)を用いて、光照

射することにより、光分解反応を行わせた。その際の試料の照射時間、処理前後の濃度、照射時間及び分解率を表2に示す。なお、比較のために市販TiO₂光触媒を用いた場合についても示した。

なお、上記の分解率(%)は、次の式に従って計算した数値である。

式2

[0055]

$$\text{分解率} (\%) = \frac{\left(\begin{array}{l} \text{処理前のガス中} \\ \text{の有機物質濃度} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{処理後のガス中} \\ \text{の有機物質濃度} \end{array} \right)}{\text{処理前のガス中の有機物質濃度}} \times 100$$

[表2]

光触媒 の種類	有機物質 の種類	照射条件		有機物質濃度(μmol)		分解率 (%)
		時間 (分)	強度 (mW/cm ²)	処理前	処理後	
HF処理 した 人工水晶	トルエン	100	0. 15	10. 0	5. 13	48. 7
		150	0. 15	10. 0	4. 65	53. 5
	アセトアルデヒド	100	0. 15	15. 0	12. 58	14. 1
		150	0. 15	15. 0	11. 22	25. 3
TiO ₂ 光触媒	トルエン	100	0. 15	10. 0	8. 77	12. 3
		150	0. 15	10. 0	8. 18	18. 2
	アセトアルデヒド	100	0. 15	15. 0	14. 18	5. 47
		150	0. 15	15. 0	14. 85	7. 67

[0056] なお、トルエン及びアセトアルデヒドの濃度は、紫外吸収スペクトル分析を行い、各化合物の特性吸収[ベンゼン環(エタノール中)255nm・アセトアルデヒド(ヘキサン中)290nm]における処理前及び処理後の相対比に基づいて計算した。

[0057] 実施例7

光触媒として、粒径1～2mmの範囲の人工水晶粉粒体を10質量%フッ化水素水溶液中に5分間浸漬後水洗乾燥して得られた粉粒体を用い、実施例6と同様にして、15°Cにおいて、ホルムアルデヒド、メチルメルカプタン又はトリクロロエタンを含む空気と接触させ、25分間紫外光照射することにより、光分解反応を行わせた。

その際の処理前の気相中の有機物質濃度、処理後の気相中の有機物質濃度をガスクロマトグラフィーで測定した。得られた結果を表3に示す。

[表3]

有機物質	照射条件		ガス中の有機物質濃度(μmol)		分解率(%)
	時間(分)	強度(mW/cm ²)	処理前	処理後	
ホルムアルデヒド	25	0.15	10.0	3.15	68.5
メチルメルカプタン	25	0.15	10.0	4.39	56.1
トリクロロエチレン	25	0.15	10.0	6.78	32.2

[0058] 表1ないし表3の結果から、本発明の光触媒は高い効率で環境汚染物質を分解し得ることが分る。

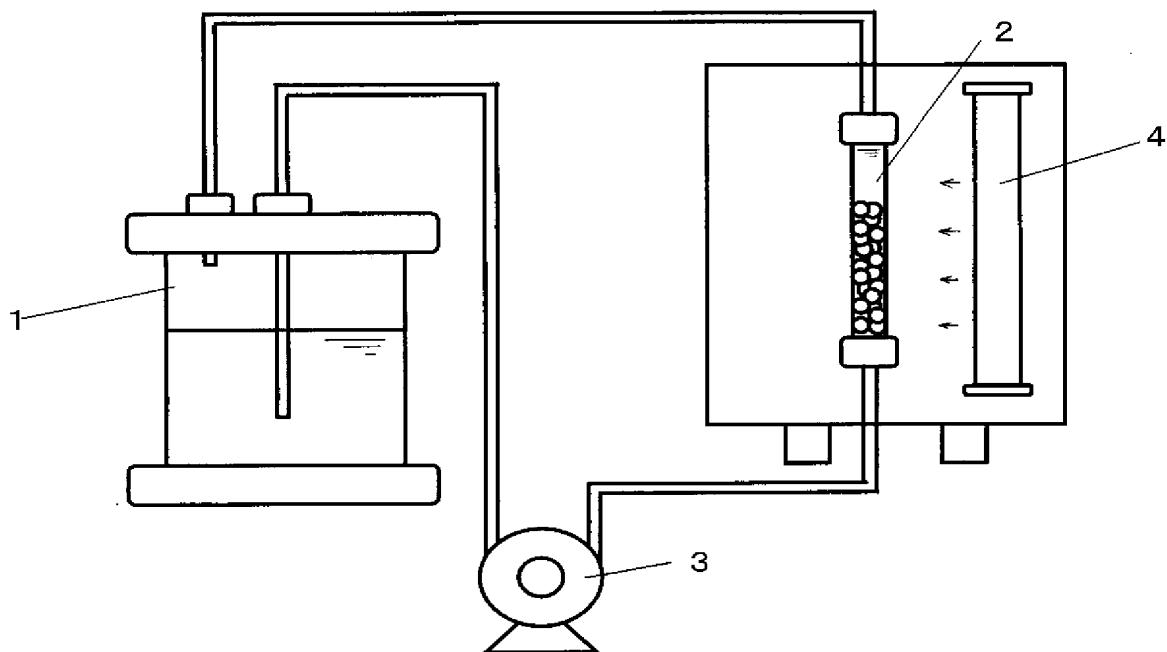
産業上の利用可能性

[0059] 本発明によると、これまで未利用のまま廃棄されていた人工水晶の加工屑を原料として、優れた触媒活性を有する新規な光触媒が提供され、これを用いることにより各種環境汚染物質の無害化を効率よく行うことができるので、各種環境汚染物質による環境の汚染に対する有効な手段が得られる。

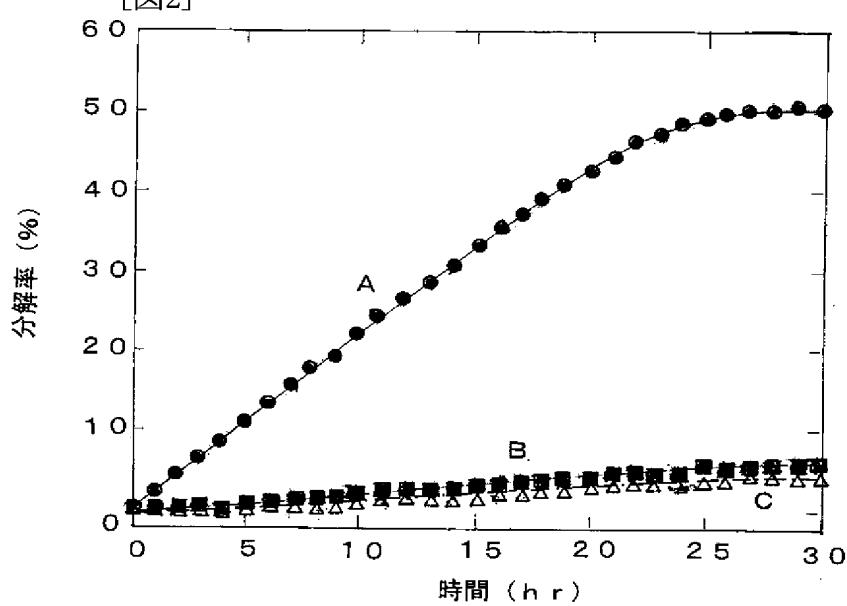
請求の範囲

- [1] フッ化水素処理した人工水晶粉粒体からなる光触媒。
- [2] 前記粉粒体の粒径が3.0mm以下である請求の範囲第1項記載の光触媒。
- [3] 前記粉粒体の粒径が2.0mm以下である請求の範囲第2項記載の光触媒。
- [4] 人工水晶を粉碎して粒径3.0mm以下の粉粒体とする工程及び該粉粒体をフッ化水素含有溶液中に浸漬して活性化する工程を包含する光触媒の製造方法。
- [5] 環境汚染物質を含む気体又は液体を、酸化条件下、請求の範囲第1項ないし第3項のいずれかに記載の光触媒と活性光の照射下で接触させる工程を包含する環境汚染物質を無害化する浄化方法。
- [6] 環境汚染物質が窒素酸化物(NO_x)であり、前記工程を水の存在下で行う請求の範囲第5項記載の浄化方法。

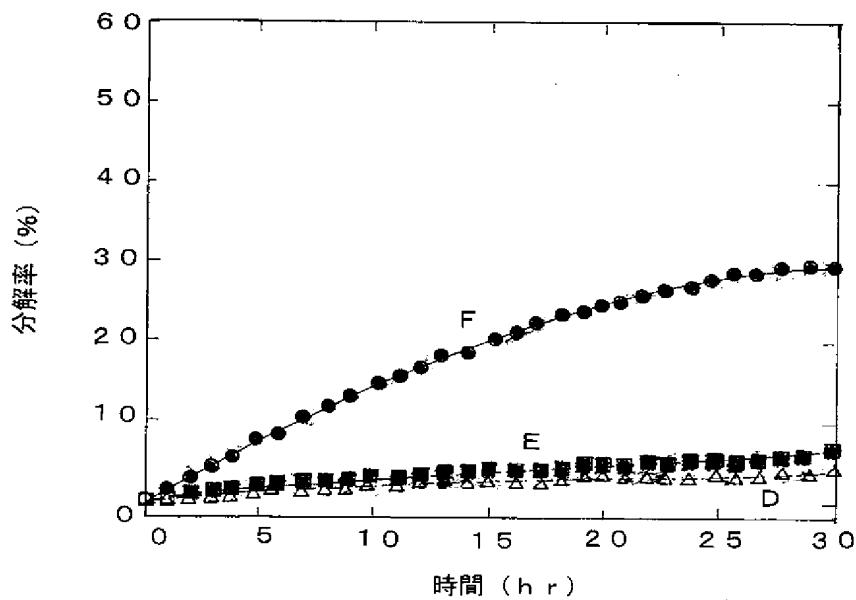
[図1]



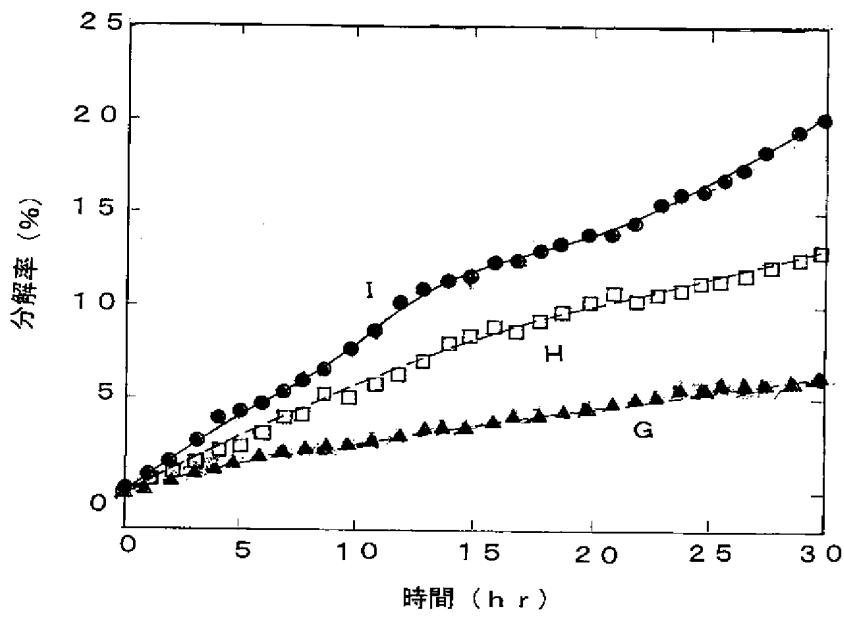
[図2]



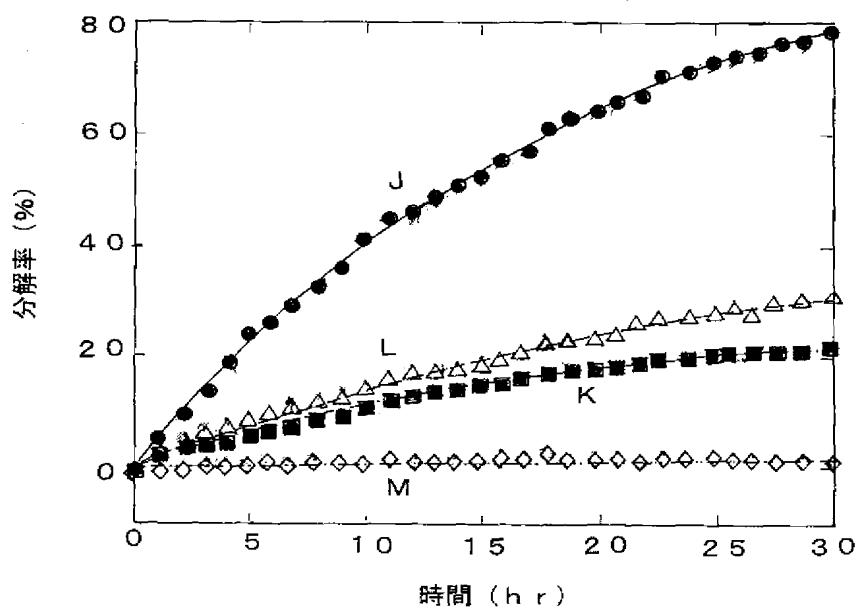
[図3]



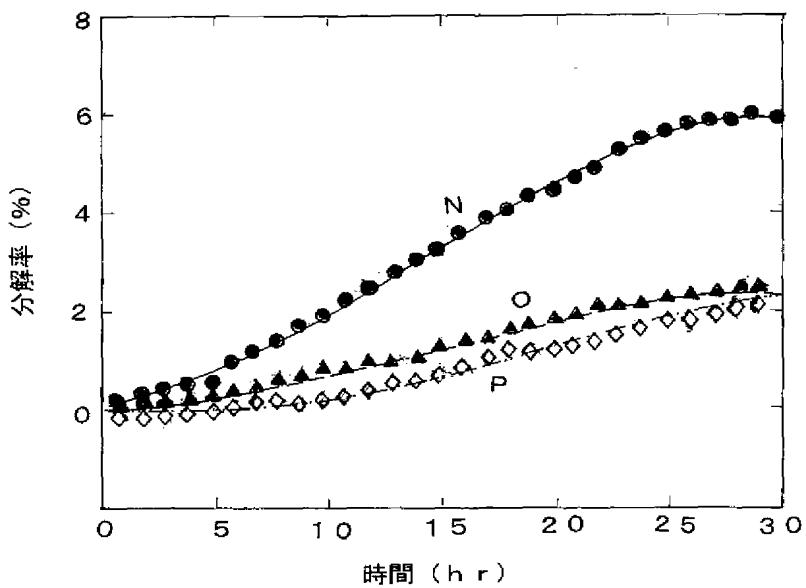
[図4]



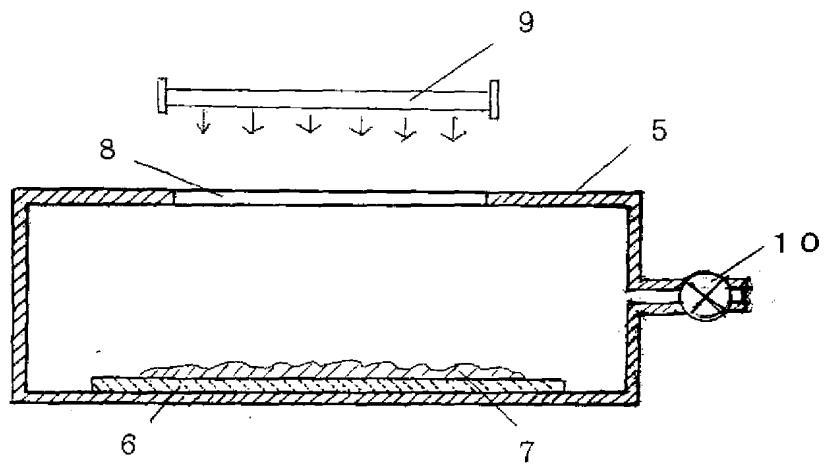
[図5]



[図6]



[図7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/004369

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B01J35/02, A61L9/00, 9/01, 9/18, B01J27/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B01J21/00-38/74

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

JSTPlus (JOIS), CA (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FENG, Jiyun et al., Novel Bentonite Clay-Based Fe-Nanocomposite as a Heterogeneous Catalyst for Photo-Fenton Discoloration and Mineralization of Orange II., Environ.Sci.Technol., 2004.01, Vol.38, No.1, pages 269 to 275	1-6

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
06 June, 2005 (06.06.05)Date of mailing of the international search report
21 June, 2005 (21.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC））
Int.Cl.⁷ B01J35/02, A61L9/00, 9/01, 9/18, B01J27/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（IPC））

Int.Cl.⁷ B01J21/00-38/74

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

JST Plus (JOIS), CA (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	FENG, Jiyun et al. Novel Bentonite Clay-Based Fe-Nanocomposite as a Heterogeneous Catalyst for Photo-Fenton Discoloration and Mineralization of Orange II. Environ. Sci. Technol. 2004.01, Vol. 38, No. 1, p. 269-275	1-6

□ C欄の続きにも文献が列挙されている。

□ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日 06.06.2005	国際調査報告の発送日 21.06.2005
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号 100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官（権限のある職員） 西山 義之 電話番号 03-3581-1101 内線 3416 4G 3129